Searching PAJ

1/2 ページ

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

(43) Date of publication of application: 02.08.1994

(51)Int.Cl.

C23C 26/00

B23K 26/00

B23K 26/06 B44C

**844F** 

HO1S

(21)Application number: 05-002783

(71)Applicant: OSAKA PREFECTURE

OFIC CO

(4)

(22)Date of filing:

11.01.1993

(72)Inventor: NAGATA ITSUO

NAKANISHI TAKASHI **OSHIMA ICHIRO** 

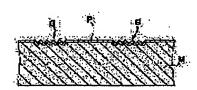
OSHIMA TOKIHIKO HIRATA SHIGEKAZU OKANO YOSHIKAZU

## (54) METHOD FOR ORNAMENTING METALLIC SURFACE

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To impart color development variable to multiple colors to a metallic surface without using noble metals by forming a thin film consisting of the reaction product of gaseous components by a heat treatment on the surface of a metallic material provided with fine ruggedness corresponding to interference fringes of a laser beam.

CONSTITUTION: The surface of the metallic material M. for example, stainless steel, Ni-Cr alloy, Ti or alloy essentially consisting of Ti, is irradiated with the laser beam L to cause interference on its surface, by which the fine ruggedness G corresponding to the interference fringes is formed. The surface having this fine ruggedness G is thereafter heat-treated in a reactive gas, for example, oxygen-contg. atmosphere or nitrogen atmosphere, by which the thin film P consisting of the reaction product of the metallic component and the above- mentioned gaseous component is formed. The ornaments with which patternssuch as pictures and



characters, are visibly observed as reflected gloss of beautiful rainbow color development on the surface color different from the ground color as a background are obtd.

## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

25.06.1993

[Date of sending the examiner's decision of

27.08.1996

rejection]

http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAVPaquJDA408212451... 2007/01/15

Searching PAJ

2/2 ページ

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平6-212451

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

(51)IntCL <sup>E</sup>		織別記号	<b>庁内監理</b>	番号	F	I					技術表示箇所
C 2 3 C	26/00	· Z									
B 2 3 K	26/00	E	7425-4E								
	26/06	E	7425-4E								
B44C	1/22	В	9134-3K								
B 4 4 F	1/02		9134-3K								
				審査請求	有	請求明	貝の数 4	OL	(全	6 页	最終頁に続く
(21)出願番号	}	特願平5-2783			(71)	出願人	000205	627			
							大阪府	:			
(22)出願日		平成5年(1993)1月11日					大阪府	大阪市	中央区	大手前	2丁目1番22号
					(71)	出願人	390001	801			
•				1			大阪富	土工菜	株式会	社	•
			•				兵庫県	尼崎市	常光寺	1丁目	9番1号
					(72)	発明者	永田	伍雄			
							大阪府	箕面市	半町 2	-19-2	21
				İ	(72)	発明者	中西	斷			
				Ī			三重県	名張市	赤目町	相楽422	2
		,		- 1	(74)	代理人	弁理士	藤川	忠司		
											·
											最終頁に続く

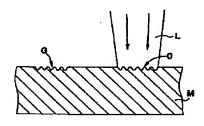
## (54)【発明の名称】 金属表面の加飾加工方法

#### (57)【要約】

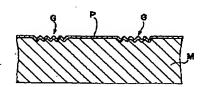
【目的】 金属表面に、その素地色とは異なる表面色を 背景として、模様や文字等のパターンが見る角度や入射 光の方向によって虹色様に多彩に変化する反射光沢をも って視認される、加節加工を施す方法を提供する。

【構成】 金属材料Mの表面にレーザ光Lを照射して散表面で干渉させることにより、その干渉縞に対応した微細凹凸Gを形成したのち、この微細凹凸Gを有する表面を反応性ガス中で熱処理し、その金属成分と上記ガス成分との反応物からなる薄膜Pを形成することを特徴とする、金属材料の加飾加工方法。

(A)



(B)



特開平6-212451

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 I 】 金風材料の表面にレーザ光を照射して敗表面で干渉させることにより、その干渉結に対応した税細凹凸を形成したのち、この微細凹凸を有する表面を反応性ガス中で熱処理し、その金属成分と上記ガス成分との反応物からなる薄膜を形成することを特徴とする金属表面の加筋加工方法。

【請求項2】 金属材料がステンレス鋼又はNi-Cr 系合金であり、酸緊含有雰囲気中で熱処理して酸化披膜 を形成する欝求項1記載の金属表面の加齢加工方法。

【請求項3】 酸化被膜が100~200オングストロームの厚みである論項2記載の金属表面の加飾加工方法。

【請求項4】 金属材料がチタニウム又はこれを主体とした合金であり、蜜素雰囲気中で熱処理して窒化被膜を形成する請求項1配載の金属表面の加齢加工方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、金属表面に、その素地 色とは異なる表面色を背景として、線画や文字等の模様 20 パターンが見る角度や入射光の方向によって虹色様に多 彩に変化する反射光沢をもって視認される加飾加工を施 す方法に関する。

## [0002]

【従来技術とその課題】金属表面に塗装や化学的着色では不可能な美麗な多色可変発色を与える手段として、本出願人等が特別平2-263589号及び特別平3-94986号として提案しているレーザ加工方法等により、金属表面に照射したレーザ光を照射すると共に該表面で干渉を生じさせ、この干渉縞の強度分布に対応する30 微細凹凸を形成する方法がある。

【0003】すなわち、とのような方法による微細凹凸は、レーザ光の一つの照射スポット又は一本の走査線上に、干渉縞の明部を凹、暗部を凸とした凹凸条が、通常1μmあるいはそれ以下といった可視光の波長域(3800~7800オングストローム)に近いビッチ間隔で密に集合したものであり、回折格子と同様に作用して入射光を分光して反射するため、反射光沢の色合いが入射光の方向や見る角度によって虹色様に多彩に変化する所謂虹色発色を生じる。

【0004】しかして現在のところ、金属の表面加工に多用されているYAGレーザ等の一般的なレーザ加工機にて上述のような微細凹凸を容易に形成できる代表的な金属材料としては、ステンレス鋼、Ni-Cr系合金、チタニウム及びこれを主体とした合金等が挙げられる。ところが、これらの金属材料では、上記微細凹凸より構成されるスポットや線からなる装飾パターン自体は美麗な虹色発色を生じるが、放乱光反射による表面色つまり金属の素地色の安っぽさが否めず、装飾品とした場合の高級感に欠ける嫌いがあった。

### [0008]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述の状況に鑑み、上記提案の如き資金属被膜等の被著によらずに、レーザ光の干渉解に対応する微細凹凸を設けたステンレス鋼等の表面色を変える手段について鋭意検討を重ねた結果、該微細凹凸を有する金属の表面部を熱処理により酸化被膜や窒化被膜等に変成した場合に、該微細凹凸のによる虹色発色性を全く損なうことなく、表面色を金色等に変えることができ、もって紫地色とは異なる高极感を持つ表面色を背景にして線画や文字等の模様パターンが美腫な虹色発色の反射光沢として視認される加齢加工品を提供できることを見出し、本発明をなすにいたった。

[0007]すなわち、本発明の請求項1に係る金属表面の加齢加工方法は、金属材料の表面にレーザ光を照射して該表面で干渉させることにより、その干渉線に対応した微細凹凸を形成したのち、この微細凹凸を有する表面を反応性ガス中で熱処理し、その金属成分と上記ガス成分との反応物からなる薄膜を形成することを特徴とするものである。

【0008】また同請求項2は、上記請求項1の加飾加工方法において、金属材料がステンレス鋼又はNi-C r系合金であり、酸素含有雰囲気中で熱処理して酸化被 膜を形成する構成を採用したものである。

【0009】 同請求項3は、上記請求項2の加齢加工方法における酸化被膜を100~200オングストロームの の厚みとする構成を採用したものである。

【0010】同請求項4は、上記請求項1の加飾加工方法において、金属材料がチタニウム又はこれを主体とした合金であり、窒素雰囲気中で熱処理して窒化被膜を形成する構成を採用したものである。

## [0011]

【作用】本発明方法では、図1の(A)に示すように、まず金属材料Mの表面にレーザ光しを照射して該表面で干渉させることにより、その干渉縞に対応した筬細凹凸 Gを形成したのち、との微細凹凸Gを有する表面を反応50 性ガス中で熱処理し、同図(B)の如く表面の金属成分.

と上配ガス成分との反応物からなる薄膜Pを形成する。 しかして、得られた加工品は、設面色が金属素材Mの地 色から薄膜Pを介した色合いに変わると共に、微細凹凸 Gにて構成される模様や文字等のパターンが見る角度や 入射光の方向によって虹色様に多彩に変化する反射光沢 として視認されるものとなる。

【0012】ところで、ステンレス鋼の表面にある程度 の厚みの酸化被膜を形成した場合に表面色が金色になる ことは知られている。しかして、予めステンレス鋼の表 面に上記微細凹凸を所要パターンで形成しておき、この 10 表面を空気中で加熱酸化して酸化被膜を形成した場合、 上記パターンの領域も一様に酸化されることになるが、 領細凹凸の表面状態は変化せず、その虹色発色性も酸化 被膜の形成前と変わらず背景のみが高級感をもたらす金 色になる。とれは、上記の微細凹凸による虹色発色性が その形成表面部の組成に影響されず、専ら回折格子とし ての形態的特徴、つまり相互間隔が1 μm程度あるいは それ以下といった微細な凹凸条の密な集合構造による分 光作用に依拠しており、その表面状態が乱されない限り 本来の虹色発色性を保持することを意味しており、ステ ンレス鋼以外の金属材料でも同様であることが確認され ている。

【0013】本発明で加工対象とする金属材料の種類は 限定されず、その反応性ガス中での熱処理にて形成され る被膜に基づく表面色も特に制約されないが、安価な材 料を用いて高級感のある装飾製品を得るという観点か ら、金属の地色が金色等の高級な色合いに変わるような 紫材と被膜の組合せを選択することが望ましい。例え ば、上記ステンレス鋼の他に、Ni-Cr系合金も同様 の酸化被膜の形成によって金色の表面色となり、またチ タニウム又はこれを主体とした合金では窒素雰囲気中で の熱処理にて窒化被膜を形成することによって金色の表 面色が得られる。なお、ステンレス鋼やNi-Cr系合 金の場合、酸化被膜が厚すぎると金属光沢を喪失すると 共に金属素地から剥離し易くなり、逆に薄過ぎては美し い色合いが出ず、反射率特性からして良好な金色が表出 する酸化被膜の厚みは100~200オングストローム 程度である。ただし、上述のような剝離の問題がない他 の金属では、上記薄膜Pの厚みは一般的に100~35 0オングストローム程度に設定できる。

はいる機能性の表面にレーザ光の干渉縞に対応なる機能性の表面にレーザ光の照射を含み、というでは、レーザ光の照射を生じさせることができればよく、既述の特別では、レーザ光の照射位置を変えずに照射スポットの範囲を発成する方式でもよいが、レーザ光を関いたのレーザ光の明パターン成分相互を重ねたり単一のレーザー光より分割されたビームを重ねる方法や、同じく特別平3-94986号に開示されるようにレーザー共振器内または外部光学系においてレーザービームの一部を横ずれ変位させて元のビーム成分と変位したビーム成分と変位したビーム成分とを重ねる方法も採用できるが、簡易な手段となり、後半部分で既に出来上がった機制凹凸をグレーティング後半部分で既に出来上がった機制凹凸をグレーティング

してパルスレーザ光を金属表面に繰り返し照射する際に 形成される導波路を利用してを干渉させる方法が推奨さ れる。

【0015】すなわち、反応性ガス中において金属材料の表面に収束したパルスレーザ光を同位置に多数回のパルスが当たるように照射すると、その照射の前段で熱せられた表面の金属成分と上記ガス成分とが反応し、その反応物の薄膜が照射スポット内の表面に形成される。との薄膜は、屈折率が両側の物質つまり被加工物の素材金属及び雰囲気ガスの屈折率よりも高い場合、言わば光ファイバーのコア部を平面化(板状化)したものに相当し、導波路として作用することになる。例えば、被加工物が前記のステンレス鋼やNi-Cr系合金の場合には酸素含有雰囲気中でのレーザ光の照射によって形成される酸化被膜、チタニウム又はこれを主体とした合金では窒素雰囲気中でのレーザ光の照射によって形成される酸化被膜、チタニウム又はこれを主体とした合金では窒素雰囲気中でのレーザ光の照射によって形成される窒化被膜、がそれぞれ導波路として機能する。

【0016】かくして導波路が形成された面に更にパル スレーザ光が照射されると、そのレーザ光の一部が導波 路内に微小な傷や結晶粒界から侵入して面方向に進み、 この面方向に進むレーザ光と照射しているレーザ光とが 干渉して金属材料の表面で干渉縞を生じる。とのとき、 レーザ光の強さを干渉縞の明部で表面の溶散・蒸発する に充分なパワー密度に設定することにより、表面に干渉 縞の明部を凹、暗部を凸とした微細凹凸が形成される。 との像細凹凸の溝間隔Δxは、波長λのレーザ光が角度  $\theta$ で交差して干渉するとすれば、 $\Delta x = \lambda / s in \theta$ で 与えられ、この場合の交差角度 $\theta$ は90度であるからs $in\theta = 1$ となり、 $\Delta x = \lambda$ 、つまり照射レーザ光の波 長と同じとなる。従って、この微細凹凸Gは、可視光の 波長域に近い1μπ程度あるいはそれ以下といった非常 に細かいビッチの凹凸条より構成され、回折格子として 入射光を分光して反射し虹色発色を生じることになる。 【0017】この導波路を利用する方法によれば、面方 向に進むレーザ光と照射しているレーザ光とはレーザ光 源から干渉位置までの光路差(距離差)が殆どないため に極めて干渉性がよい上、形成初期の微細凹凸がグレー ティングカプラとして導波路へのレーザ光の導入効率を 高めるように作用し、しかもシングルモードのレーザビ ームを使用できるので、照射スポット全体に非常に明瞭 な干渉縞を生じ、形成される微細凹凸は鮮明度の高い虹 色発色が得られるものとなる。また、この微細凹凸加工 では、レーザ光の照射位置を変えずに照射スポットの範 囲毎に微細凹凸を形成する方式でもよいが、レーザ光を バルスが被加工物の同位置に多数回当たる連度で走査 (スキャン) しつつ連続的に微細凹凸を形成する方式と すれば、移動する照射スポットの進行方向の前半部分で 導波路が形成され、後半部分で干渉縞に対応した溶融・ **蒸発により微細凹凸が仕上がることになり、レーザ光が** 

(4)

特開平6-212451

カプラとして非常に効率よく導波路内に入り込めるた め、前者の停止状態の加工方式よりも干渉性が高くなっ てより明瞭な筬細凹凸を形成できる。

【0018】しかして、照射するパルスレーザ光はレー ザ発振器より出射したレーザビームを凸レンズや凹面鏡 等の収束手段を介して収束した形で用いるが、一般的な 金属加工用のレーザ加工装置を用いた場合、照射面を収 東手段の焦点近傍に位置させると通常の溝切り加工のよ うに照射スポットの領域全体が一様に溶融・蒸発してし まうため、干渉縞に対応した明瞭な像細凹凸を形成する 10 には上記焦点よりも深浅一方向にずれた位置で照射され るように設定するのがよい。

[0019]

## 【実施例》

#### 実施例1

直線偏光のQスイッチNd:YAGレーザ(シングルモ ード、波長1. 06μm、パルス幅100ns、レーザ 出力0.5mJ)のパルスレーザ光を用い、その照射位 置を集光レンズの焦点よりも上方8mm、 該照射位置で のパワー密度を22MW/cm' にそれぞれ設定して、\*20 【表1】

\*空気中において鏡面研磨した18-8ステンレス鋼板の 表面の同位置にバルスが約100回当たる速度で走査し つつ連続的に照射し、所定パターンの線画を描いたとと ろ、約90μmのライン幅全体に幅約0.5μmの溝が 約1μmのビッチで密に集合した微細凹凸が形成され た。との線画は、太陽光及び室内照明光の何れの照明下 でも、反射光沢の色合いが照明方向及び見る角度によっ て虹色様に多彩に変化するラインより構成されるもので あった。

【0020】次に、この線画を描いた同様のステンレス 鋼板の試料A~Eに付き、それぞれ電気炉内の空気中 (1気圧)で異なる温度にて30分の熱処理を施したと とろ、表面にCr, O, を主体(NiO, を含む)酸化 被膜が形成された。とれら加工後のステンレス鋼板の酸 化被膜の厚さ、表面色、線画パターンの虹色発色性を表 1 に、反射率特性(試料Eを除く)を未処理のものと共 に図2に、それぞれ示す。なお、表中の酸化被膜の厚さ の単位Aはオングストロームを意味する。

[0021]

試料	熱処理温度 (℃)	酸化被膜の厚さ (A)	表 面 色	紅色発色性
A	360	9 0	薄い金色	鮮明
В	420	130	金色	鮮明
С	460	160	金色	鮮 明
D	520	180	やや赤味の金色	鮮 明
E	550	230	赤味の暗い色	不鲜明

#### 【0022】実施例2~4

18-8ステンレス鋼板に代えて8-8ステンレス鋼 板、22-22ステンレス鋼板、Ni-Cr合金板をそ れぞれ用い、実施例1と全く同様化してパルスレーザ光 の照射により線画パターンを描いたところ、いずれも約 90μmのライン幅全体に幅約0.5μmの溝が約1μ mのピッチで密に集合した微細凹凸が形成された。これ 5の線画はいずれも実施例 1 と同様の鮮明な虹色発色を 示すものであった。次に、これらの線画を描いた金属板 を電気炉内において空気中(1気圧)で460℃で30 40 分無処理したところ、いずれも表面に酸化被膜が形成さ れ、表面色が金色となったが、線画パターンはいずれも 熱処理前と同等の鮮明な虹色発色を生じるものであっ 10.

## 【0023】 実施例5

実施例 1 と同様のQスイッチNd:YAGレーザを用 い、照射位置を対物レンズの焦点よりも上方7mm、パ ワー密度を28MW/cm゚にそれぞれ設定し、窒素雰 囲気(1気圧)中において集光したパルスレーザー光 (繰り返し2KHz)を、鏡面研磨した金属チタン板の 50

同位置にバルスが約100回当たる速度で走査しつつ連 続的に照射し、所定パターンの線画を描いたところ、約 90 μmのライン幅全体に幅約0.5 μmの溝が約1 μ 血のピッチで密に築合した微細凹凸が形成された。この 線画は実施例 1 と同様の鮮明な虹色発色を示すものであ った。次に、この線画を描いた金属チタン板を窒素雰囲 気(1気圧)の電気炉内において700℃で30分熱処 理したところ、表面に壁化被膜(TiN)が形成され、 表面色が金色となったが、線画パターンは熱処理前と同 等の鮮明な虹色発色を生じるものであった。

【0024】なお、上記実施例は何れもパルスレーザ光 の照射中に形成される酸化被膜又は窒化被膜を導波路と してレーザ光を干渉させて微細凹凸を形成する方式であ るが、本発明では他の干渉方式を利用して微細凹凸を形 成してもよい。また、本発明は、これら実施例で用いた 以外の金属材料も加工対象とできると共に、微細凹凸形 成用として例示したQスイッチNd:YAGレーザ以外 の種々のパルスレーザ発振器(好ましくはパルス幅の小 さいもの)を使用できることは言うまでもない。

[0025]

(5)

特開平6-212451

【発明の効果】請求項1の発明によれば、模様や文字等の描画バターンが見る角度や入射光の方向によって虹色様に多彩に変化する反射光沢として視認される所謂虹色発色加工を施した金属材料の表面色を、該虹色発色性を損なうととなく他の色合いに容易に変えるととができ、例えば、安価な金属材料を利用し、金色の表面色中に鮮明な虹色発色の措面バターンが浮かび上がるという、美麗で且つ高极感がある非常に装飾性の高い加工品を低コストで提供できる。

【0026】諸求項2の発明によれば、ステンレス鋼又 10 はNi-Cr系合金を材料として、金色の表面を背景にして描画パターンが虹色発色の反射光沢で視認される加工品を提供できる。

【0027】請求項3の発明によれば、ステンレス銅又はNi-Cr系合金を材料とする加工品として、表面色が特に良好な金色をなすものを確実に提供できるという\*

\*利点がある。

【0028】請求項4の発明によれば、チタニウム又は これを主体とした合金を材料として、金色の表面を背景 にして描画パターンが虹色発色の反射光沢で視認される 加工品を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の加節加工方法をA, Bの工程順に示す係略艇断面図。

【図2】 本発明の実施例で得られた加工品の表面の反 の 射率特性図。

【符号の説明】

M 金属材料

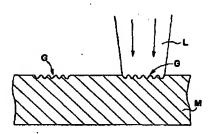
し レーザ光

G · 微細凹凸

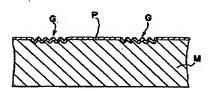
P 被膜

【図1】

(A)



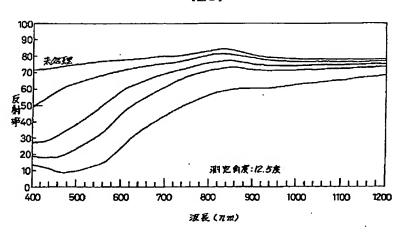
(B)



(6)

特開平6-212451

[図2]



## フロントページの続き

H01S 3/00

(51)Int.Cl.

識別記号 庁内整理番号

B 8934 - 4M

FΙ

技術表示箇所

(72)発明者 大島 市郎

兵庫県尼崎市常光寺1丁目9番1号 大阪

宫士工棠株式会社内

(72)発明者 大島 時彦

兵庫県尼崎市常光寺1丁目9番1号 大阪

富士工業株式会社内

(72)発明者 平田 繁一

兵庫県尼崎市常光寺1丁目9番1号 大阪

富士工業株式会社内

(72)発明者 岡野 良和

兵庫県尼崎市常光寺1丁目9番1号 大阪

富士工業株式会社内